

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119836

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

A 6 1 K 7/043

7/00

識別記号

J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-257117

(22) 出願日 平成6年(1994)10月21日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 中村 哲也

愛知県半田市東郷町4-4-1

(72) 発明者 田坂 知久

愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34

(72) 発明者 福島 典幸

愛知県知多郡武豊町字西門8

(72) 発明者 天谷 直之

愛知県知多郡武豊町字西門8

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 ネイル化粧用組成物

(57) 【要約】

【目的】 爪自身の呼吸が充分にでき、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を解消できるネイル化粧用組成物を提供する。また、硝酸イオンによるキサントプロテイン反応による爪の黄変化を防止できるネイル化粧用組成物を提供する。

【構成】 ネイル化粧用組成物は、皮膜形成成分と添加剤成分とを含有する。皮膜形成成分は、少なくとも一種の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートより形成される含フッ素重合体部分と、非フッ素ビニル型単量体より形成される非フッ素重合体部分からなるブロック共重合体を含有する。このブロック共重合体は、ポリマーパーオキシドを用い、非フッ素ビニル型単量体と、含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートを2段階で重合することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膜形成成分と添加剤成分とよりなるネイル化粧用組成物であって、

皮膜形成成分が、少なくとも一種の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートより形成される含フッ素重合体部分と、非フッ素ビニル型単量体より形成される非フッ素重合体部分とからなるブロック共重合体を含むネイル化粧用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、化粧用として指の爪に塗布するネイル化粧用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種のネイル化粧用組成物は、皮膜形成成分、溶剤成分、着色成分、沈降防止成分などにより構成されている。このうち、皮膜形成成分としては、通常ニトロセルロースが用いられる。ネイル化粧用組成物は、剥がれにくいことが最も重要であるが、ニトロセルロースがこの性質を付与する。このニトロセルロースは、塗膜の強度および光沢をも付与する。

【0003】 溶剤成分としては、ハケ塗りを容易にし、即効的に乾燥して、爪に美観を与えるために、低沸点の溶剤が用いられる。着色成分としては、所望の色調の顔料、色素、パール剤などが使用される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、人間の皮膚が呼吸しているように、爪自身も呼吸しており、上記のような従来のネイル化粧用組成物は通気性に欠けるニトロセルロースを用いていることから、爪自身の呼吸が充分にできない。このため、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等の問題が発生している。加えて、ニトロセルロース由来の硝酸イオンによるキシントプロテイン反応による爪の黄変化を生ずるという問題があった。

【0005】 この発明は、このような従来技術の問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、爪自身の呼吸が充分にでき、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を解消できるネイル化粧用組成物を提供することにある。他の目的とするところは、硝酸イオンによるキシントプロテイン反応による爪の黄変化を防止できるネイル化粧用組成物を提供することにある。

【0006】

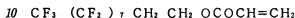
【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、この発明のネイル化粧用組成物では、皮膜形成成分と添加剤成分とよりなるネイル化粧用組成物であって、皮膜形成成分が、少なくとも一種の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートより形成される含フッ素重合体部分と、非フッ素ビニル型単量体より形成される非フッ素重合体部分とからなるブロック共重合体を含

有するものである。

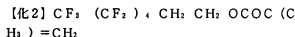
【0007】 以下に、この発明について詳細に説明する。まず、皮膜形成成分として含有されるブロック共重合体について述べる。ブロック共重合体の含フッ素重合体部分を形成する含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートとしては、下記化学式1～25に示される単量体があげられる。

【0008】

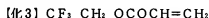
【化1】



【0009】

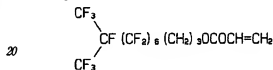


【0010】



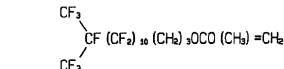
【0011】

【化4】



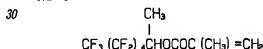
【0012】

【化5】



【0013】

【化6】



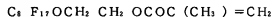
【0014】

【化7】



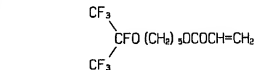
【0015】

【化8】

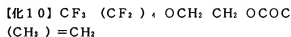


【0016】

【化9】



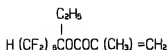
【0017】



【0018】

【化11】

3



【0019】

【化12】 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0020】

【化13】 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0021】

【化14】

 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

【0022】

【化15】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

【0023】

【化16】

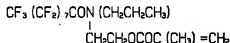
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0024】

【化17】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0025】

【化18】



【0026】

【化19】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

【0027】

【化20】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0028】

【化21】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0029】

【化22】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

【0030】

【化23】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 

【0031】

【化24】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

【0032】

【化25】 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ これらのうち、フッ素含有量が高いほど酸素透過性が良いことから、1分子中のフッ素原子が10個以上である単量体が好ましい。

【0033】次に、非フッ素重合体部分を形成する非フッ素ビニル型単量体としては、アクリル酸メチルまたは

4

メタクリル酸メチル〔以下、アクリルとメタクリルを（メタ）アクリルと総称する。〕、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-t-ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-N、N-ジメチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、（メタ）アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステルのような（メタ）アクリル酸のヒドロキシエステル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコールエステルのような（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのエステル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニル型単量体、辛酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアミド基含有ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸、イタコン酸等があげられる。

【0034】これらのうち、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸のヒドロキシエステル、（メタ）アクリル酸のヒドロキシエステル、（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのエステル、カルボン酸ビニルエステル、（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等が、重合性が良好で、生体に対する刺激がない点で好ましい。

【0035】ブロック共重合体は、ポリマー-パーオキサイドを用い、通常の塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法により効率よく得られる。例えば、溶液重合法の場合、第1工程でフッ素を含有しない重合体部分を形成する非フッ素ビニル型単量体を、第2工程で含フッ素重合体部分を形成する含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートを使用し、2段階で重合を行うことによりブロック共重合体が容易に得られる。

【0036】すなわち、まず第1工程において、ポリマー-パーオキサイドを重合開始剤とし、非フッ素ビニル型単量体を溶液中で重合することにより、連鎖中にパーオキサイド結合が導入されたパーオキサイド結合含有重合体得られる。次に、第2工程において、第1工程の生

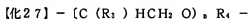
成溶液中含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートを加えて重合を行うと、パーオキサイド結合含有重合体がパーオキサイド結合において開裂し、効率良くブロック共重合体が得られる。

【0037】なお、上記のような2段階重合において、第1工程で含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートを、第2工程で非フッ素ビニル型単体を\*



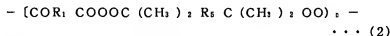
式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~18のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、炭素数3~15のシクロアルキレン基、もしくは置換シクロアルキレン基、またはフェニレン基、もしくは置換フェニレン基、R<sub>2</sub>は炭素数2~10のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、

【0040】



式中、R<sub>3</sub>は水素原子、もしくはメチル基、R<sub>4</sub>は炭素数2~10のアルキレン基もしくは置換アルキレン基、m=1~13である。

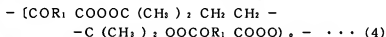
【0041】



式中、R<sub>1</sub>は前記一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じ基である。R<sub>5</sub>はエチレン基、フェニレン基、もしくはアセチレン基を表す。また、n=2~30である。

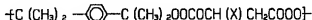
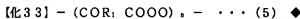


式中、R<sub>1</sub>は前記一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じ基である。また、n=2~30である。



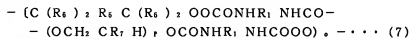
式中、R<sub>1</sub>は前記一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じ基である。また、n=2~30である。

【0048】



【0050】

式中、Xは水素原子、メチル基、塩素原子を表す。また、n=2~30である。



式中、R<sub>1</sub>は前記一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じ基である。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は前記一般式(2)中のR<sub>6</sub>と同じ基である。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子又はメチル基を表す。また、n=2~30、p=1~100である。

【0052】前記一般式(1)で表されるポリマーパーオキシドの具体例としては、以下の化36~化51で示されるものがあげられる。いずれの式においても、n=2~30である。

【0053】

\*用いてもよい。

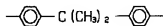
【0038】第1工程で用いるポリマーパーオキシドとは、1分子中に2個以上のペルオキシ結合を有する化合物であり、例えば以下に一般式(1)~(7)で示される構造を有するものである。

【0039】

【化26】



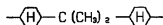
※【化28】



【0042】または、

【0043】

【化29】



【0044】を表す。また、n=2~30である。

【0045】

【化30】

★【0046】

【化31】

★

☆【0047】

☆

【化32】

30◆式中、R<sub>1</sub>は前記一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じ基である。また、n=2~30である。

【0049】

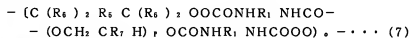
【化34】

... (6)

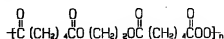
\*【0051】

\*

【化35】

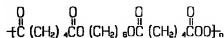


【化36】



【0054】

【化37】

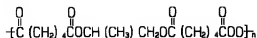


7

8

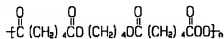
[0055]

[化38]

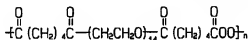


[0056]

[化39]

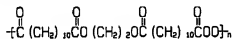


[0059]



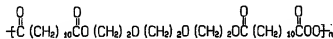
[0060]

[化43]

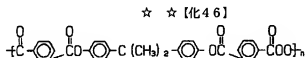


[0061]

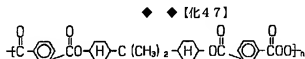
[化44]



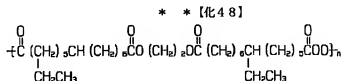
[0063]



[0064]

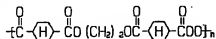


[0065]



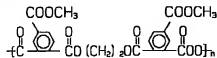
[0066]

[化49]



[0067]

[化50]

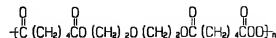


[0068]

[化51]

\* [0057]

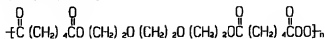
[化40]



[0058]

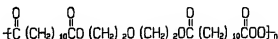
[化41]

\*



※ ※ [化42]

★



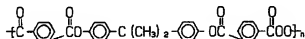
[0062]

[化45]

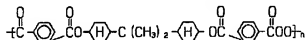
★



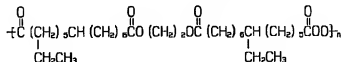
☆ ☆ [化46]



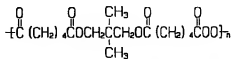
◆ ◆ [化47]



\* \* [化48]



40



【0069】これらのうち、分解温度が低温過ぎたり、高温過ぎたり、製造上の困難を伴うものでない、一般式化36～45、48、51で示されるポリマーブーオキサイドが好適である。

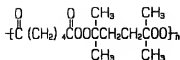
【0070】また、前記一般式(2)で表されるポリマーブーオキサイドの具体例としては、以下の化52～化63に示される化合物があげられる。いずれの式においても、n=2～30である。

50 [0071]

9

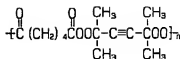
10

【化 5 2】



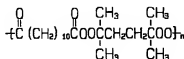
\* 【0 0 7 3】

【化 5 4】



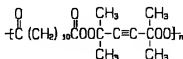
【0 0 7 2】

【化 5 3】



【0 0 7 4】

【化 5 5】

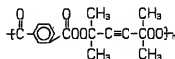
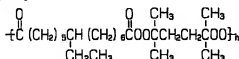


10

\*

【0 0 7 5】

【化 5 6】

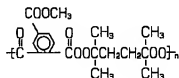
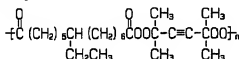


20 【0 0 8 1】

【化 6 2】

【0 0 7 6】

【化 5 7】

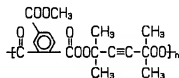
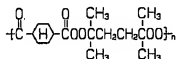


【0 0 8 2】

【化 6 3】

【0 0 7 7】

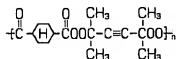
【化 5 8】



30

【0 0 7 8】

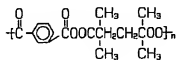
【化 5 9】



【0 0 8 3】 これらのうち、前記と同様の理由で一般式化 5 2、5 3、5 6、6 1 及び 6 2 で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。さらに、前記一般式 (3) で表されるポリマーパーオキサイドの具体例としては、以下の化 6 4 ~ 化 6 9 に示される化合物があげられる。いずれの式においても、 $n = 2 \sim 30$  である。

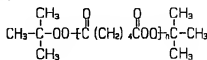
【0 0 7 9】

【化 6 0】



40 【0 0 8 4】

【化 6 4】



【0 0 8 0】

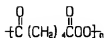
【化 6 1】

【0 0 8 5】

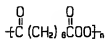
【化 6 5】



【0099】  
【化77】



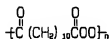
【0 1 0 0】  
【化7 8】



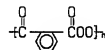
【0 1 0 1】  
【化7 9】



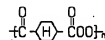
【0 1 0 2】  
【化8 0】



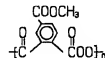
【0 1 0 3】  
【化8 1】



【0 1 0 4】  
【化8 2】



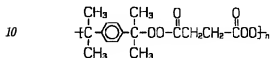
【0 1 0 5】  
【化8 3】



\*【0106】これらのうち、前述の理由で一般式76で示されるポリマーパーオキシサイドが好適である。また、前記一般式(6)で表されるポリマーパーオキシサイドの具体例としては、以下の化84~化86に示される化合物があげられ、好適に使用される。いずれの式においても、 $n=2\sim 30$ である。

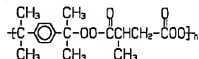
[0107]

【化84】



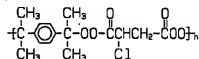
【0 1 0 8】

【化85】



【0109】

20 【化86】

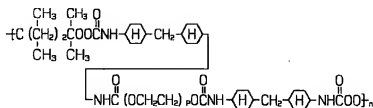


【0110】さらに、前記一般式(7)で表されるポリマーパーオキシサイドの具体例としては、以下の化87～化94に示される化合物があげられる。いずれの式においても、 $n=2\sim30$ である。

【0 1 1 1】

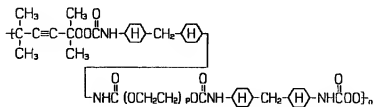
30 【化87】

\*



[0 1 1 2]

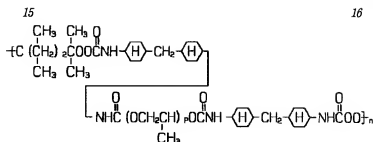
※ ※【化88】



【0 1 1 3】

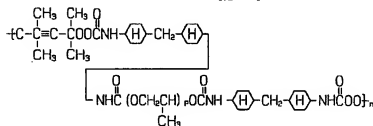
【化89】





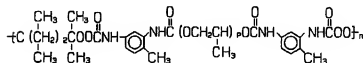
【0 1 1 4】

\* \* 【化90】



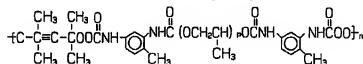
【0 1 1 5】

※ ※ 【化9 1】



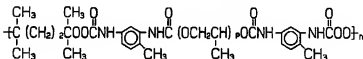
[0 1 1 6]

★ ★【化9 2】



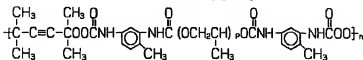
【0117】

☆ ☆ 【化93】



[0 1 1 8]

◆ ◆ 【化94】



【0119】これらのうち、前述の理由で一般式化87、89、91、93で示されるポリマーパーオキシドが好適である。以上のポリマーパーオキシドは、使用に際し、1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0120】第1工程で用いるポリマーパーオキシサイドの量は、単量体100重量部に対して通常0.5~20重量部、重合温度は60~130℃、重合時間は2~10時間程度である。第2工程での重合温度は60~140℃、重合時間は3~15時間程度である。

【0121】このブロック共重合体中の含フッ素重合体部分と、非フッ素重合体部分の割合は、重量比で1/19～19/1の範囲が好ましく、1/9～9/1の範囲がさらに好ましい。含フッ素重合体部分の割合が1/19未満では、後述する酸素透過係数が小さくなりすぎ

て、爪の劣化等が生じ、19/1を越えると、重合時に沈澱を生じ、製造が困難となる。

【0122】このようにして得られるブロック共重合体は、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のげだるさ等を防止するため、酸素透過係数が $1 \times 10^{-10}$  [cm<sup>3</sup>(STP)・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg] (25℃) 以上であることが望ましい。この酸素透過係数は、高分子の気体透過性を評価する方法として用いられている高真空法による気体透過性測定方法によるものである。

【0123】すなわち、平滑なシャーレにブロック共重合  
 合体溶液を入れ、ゆっくりと溶剤を蒸発させて欠陥のな  
 い厚さ50 μm程度のフィルムを製し、充分減圧乾燥  
 させた後、酸素透過性を測定する。この酸素透過係数は  
 大きいほどよいが、その上限はシリコーンゴムで6×10<sup>-8</sup>  
 cm<sup>3</sup> (STP)・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg、ポリトリメ

チルシリルプロピンが  $5 \times 10^{-7}$  [cm<sup>3</sup> (STP) · cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg] である。なお、ブロック共重合体中のフッ素含量が高いほど酸素透過性は高くなる。

【0124】次に、添加剤成分は溶剤、顔料、染料、バレル剤、香料などが含まれる。溶剤はネイル化粧用組成物を爪に塗布後、早期に蒸発させるため、沸点が150℃以下の低沸点溶剤が望ましい。この低沸点溶剤としては、例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、4, 4-ジメチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、トリメチル酢酸メチル、酢酸イソブチル、酢酸 sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル

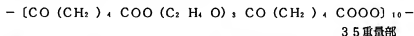
メチルエチルケトン

キシレン

メタクリル酸メチル

メタクリル酸ブチル

下式で示されるポリマーパーオキシサイド



#### B) ブロック共重合体の製造

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器に、下記

上記A) で得られた重合溶液



メチルエチルケトン

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、6時間重合反応を行った。その結果、ブロック共重合体を34.5重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得た。

【0129】ブロック共重合体中の含フッ素単体の割合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分の比率は、49.8%であった。また、このブロック共重合体の酸素透過係数は、 $2.37 \times 10^{-9}$  [cm<sup>3</sup> (STP) · cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg] であった。

【0130】C) ネイル化粧用組成物の調製

上記のようにして得られたブロック共重合体35重量

10人の女性モニター中8人が良いと感じた場合

\*ル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸tert-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、2-メチル酪酸メチル、カプロン酸メチル、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等があげられる。これらの低沸点溶剤は、1種または2種以上が使用される。

【0125】この低沸点溶剤の含有量は30~90重量%が好ましく、50~80重量%がさらに好ましい。さらに、添加成分として、例えばアクリル系、スチレン系、ウレタン系、エポキシ系、塩基系、酢基系等の樹脂を配合してもよい。これらの樹脂は、水可溶性樹脂、エマルジョン系樹脂、溶剤可溶性樹脂等のあらゆる性状で使用される。

【0126】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げてこの発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

A) パーオキシサイド結合含有重合体の製造

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器に、キシレン300重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら70℃に加熱した。これに、下記組成の混合液を2時間かけて仕込んだ。その後、3.5時間重合反応を行い、パーオキシサイド結合含有重合体を34.3重量%とする溶液を得た。

【0127】

150重量部

49重量部

120重量部

120重量部

※記混合溶液を仕込んだ。

【0128】

140重量部

43重量部

80重量部

部、酢酸n-ブチル25重量部、酢酸エチル15重量部、アセトン10重量部、エタノール10重量部、イソプロピルアルコール5重量部、さらに酸化防止剤、沈降防止剤、着色料等を適宜添加してネイル化粧用組成物を得た。

【0131】D) ネイル化粧用組成物の評価

10人の女性モニターにより、ネイル化粧用組成物の皮膚形成性、装用感、長期間使用後の爪の損傷性を調べ、次に評価基準で評価した。その結果を表1に示した。

【0132】

○

19

20

10人の女性モニター中5人が良いと感じた場合

△

10人の女性モニター中5人未満の人が良いと感じた場合

×

(実施例2) 実施例1のブロック共重合体を以下の方法により得られたブロック共重合体に代える以外は、実施例1と同様にしてネリル化粧用組成物を調製した。

実施例1の(A)で得られた重合溶液

120重量部

 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 

9.1重量部

キシレン

19.6重量部

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、4時間重合反応を行った。その結果、ブロック共重合体を34.3重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得た。

【0134】ブロック共重合体中の含フッ素単量体の割合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分の比率は、19.7%であった。また、このブロック共

実施例1の(A)で得られた重合溶液

100重量部

 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 

45重量部

メチルエチルケトン

70重量部

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、6時間重合反応を行った。その結果、ブロック共重合体を34.5重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得た。

【0136】ブロック共重合体中の含フッ素単量体の割合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分の比率は、59.2%であった。また、ブロック共重合

実施例1の(A)で得られた重合溶液

100重量部

 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_7\text{H}$ 

30重量部

キシレン

41重量部

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、4時間重合反応を行った。その結果、ブロック共重合体を34.1重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得た。

【0138】ブロック共重合体中の含フッ素単量体の割合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分の比率は、49.2%であった。また、ブロック共重合

実施例1の(A)で得られた重合溶液

100重量部

 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_7\text{H}$ 

30重量部

メチルエチルケトン

41重量部

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、6時間重合反応を行った。その結果、ブロック共重合体を34.5重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得た。

【0140】ブロック共重合体中の含フッ素単量体の割合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分の比率は、49.2%であった。また、ブロック共重合体の酸素透過係数は、 $1.77 \times 10^{-9} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ であった。

(実施例6) 実施例1の組成物において、ブロック共重合体20重量部、酢酸n-ブチル30重量部、アセトン25重量部、エタノール15重量部、イソプロピルアル

\*【0133】温度計、攪拌機および逆流冷却器を備えた反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

※重合体の酸素透過係数は、 $3.17 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ であった。

(実施例3) 実施例1のブロック共重合体を、以下の方法により得られたブロック共重合体に代える以外は、実施例1と同様にしてネリル化粧用組成物を調製した。

【0135】温度計、攪拌機および逆流冷却器を備えた反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

45重量部

70重量部

★体の酸素透過係数は、 $3.18 \times 10^{-9} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ であった。

(実施例4) 実施例1のブロック共重合体を、以下の方法により得られたブロック共重合体に代える以外は、実施例1と同様にしてネリル化粧用組成物を調製した。

【0137】温度計、攪拌機および逆流冷却器を備えた反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

30重量部

41重量部

☆体の酸素透過係数は、 $3.00 \times 10^{-9} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ であった。

(実施例5) 実施例1のブロック共重合体を、以下の方法により得られたブロック共重合体に代える以外は、実施例1と同様にしてネリル化粧用組成物を調製した。

【0139】温度計、攪拌機および逆流冷却器を備えた反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

30重量部

41重量部

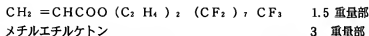
コール10重量部に代える以外は、実施例1と同様にネリル化粧用組成物を得た。この組成物について、実施例1と同様にして、試験を行った。その結果を表1に示した。

(実施例7) 実施例1の組成物において、ブロック共重合体40重量部、トルエン15重量部、酢酸エチル20重量部、アセトン15重量部、エタノール10重量部に代える以外は、実施例1と同様にネリル化粧用組成物を得た。この組成物について、実施例1と同様にして、試験を行った。その結果を表1に示した。

(実施例8) 実施例1において、単量体および溶剤の配合量を以下のように代えてブロック共重合体を得た。

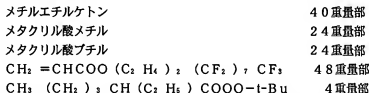
50

【0141】



その結果、ブロック共重合体を3.2.3重量%含む重合体溶液を得た。このブロック共重合体溶液を用い、実施例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

(比較例1) 実施例1のブロック共重合体を、以下の方法により得られた共重合体に代える以外は、実施例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。 \*



これを、さらに75℃で5時間、50℃で3時間重合反応を行って、重合体を49.5重量%含む半透明白色の重合体溶液を得た。

(比較例2) ニトロセルロース100重量部、酢酸エチル50重量部、トルエン50重量部、さらに酸化防止剤、沈降防止剤、着色料等を適宜添加してネイル化粧用組成物を得た。この組成物について、実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1に示した。

【0144】

【表1】

	皮膜形成性	装用感	長期間使用後の爪の損傷性
実施例1	○	○	○
実施例2	○	△	△
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
実施例5	○	○	△
実施例6	○	○	○
実施例7	○	○	○
実施例8	○	△	△
比較例1	○	△	×
比較例2	○	×	×

【0145】 表1に示したように、実施例1～8のネイル化粧用組成物は、皮膜形成性に優れるとともに、皮膜の表面が滑らかで装用感も良好である。しかも、長期間使用後の爪の損傷性が防止される。一方、フッ素含有のランダム共重合体を用いた場合(比較例1)、長期間使用後の爪の損傷性が高い。また、ニトロセルロースを用いた場合(比較例2)、装用感が悪く、しかも長期間使用後の爪の損傷性が高い。

\*【0142】 温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器に、メチルエチルケトン60重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、75℃に加熱し、それに下記混合溶液を2時間かけて供給した。

【0143】

【0146】 ちなみに、シリコン系の共重合体を用いたネイル化粧用組成物は、この発明のフッ素系ブロック共重合体と比べて、成膜性が悪く、形成された皮膜の表面が滑らかではない。

【0147】 なお、請求項以外の技術的思想につき、以下にその効果とともに記載する。

(1) ブロック共重合体の酸素透過係数が $1 \times 10^{-10}$  ( $\text{cm}^2(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ) (25℃) 以上である請求項1に記載のネイル化粧用組成物。この構成によれば、爪自身の呼吸を充分に図ることができ、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を効果的に解消することができる。

(2) ブロック共重合体は、ポリマーパーオキシドを用い、含フッ素メタクリレートもしくは含フッ素アクリレートまたは非フッ素ビニル型単量体を重合してパーオキシド結合含有ビニル重合体を得、これに非フッ素ビニル型単量体または含フッ素メタクリレートもしくは含フッ素アクリレートを重合して得られたものである請求項1に記載のネイル化粧用組成物。このように構成すれば、ブロック共重合体を容易に、しかも高いブロック率で得ることができる。

(3) 添加剤成分が低沸点溶剤を含有するものである請求項1に記載のネイル化粧用組成物。このように構成すれば、このネイル化粧用組成物を爪に塗布した後の乾燥を速やかに行うことができる。

【0148】

【発明の効果】 以上詳述したように、この発明のネイル化粧用組成物によれば、爪自身の呼吸が充分にでき、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を解消することができる。加えて、硝酸イオンによるキヤンプロテイン反応による爪の黄変化を効果的に防止することができる。